

6

⑩ 日本国特許庁 (JP)  
⑫ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開  
昭56—159206

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 08 F 220/36  
C 08 K 3/10  
C 09 J 3/14

識別記号

庁内整理番号  
7133—4 J  
6911—4 J  
7016—4 J

⑬ 公開 昭和56年(1981)12月 8 日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 7 頁)

BEST AVAILABLE COPY

⑭ 嫌気性密封用組成物

⑮ 特 願 昭55—62727

⑯ 出 願 昭55(1980) 5 月14日

⑰ 発 明 者 鈴木直久  
愛知県知多郡武豊町字熊野21番  
地の 1

⑱ 発 明 者 福士恭輔

愛知県知多郡武豊町字熊野21番  
地の 1

⑲ 出 願 人 日本油脂株式会社  
東京都千代田区有楽町 1 丁目10  
番 1 号

⑳ 代 理 人 弁理士 浅野豊司

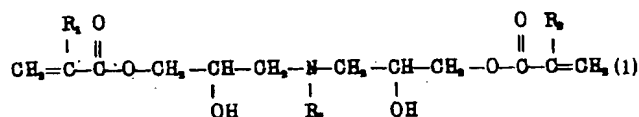
明 細 書

1. 発明の名称

嫌気性密封用組成物

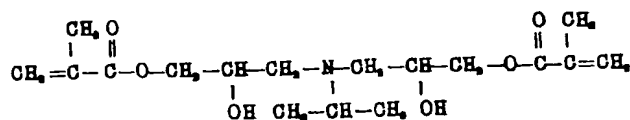
2. 特許請求の範囲

(1) 一般式(1)で表わされる単量体(a)、



(R<sub>1</sub>、及び R<sub>2</sub> は水素原子又は炭素数 1—6 のアルキル基、R<sub>3</sub> は炭素数 1—6 のアルキル基又は炭素数 1—6 のヒドロキシアルキル基を示す)、単量体(a)に対し少なくとも 1 当量のアクリル酸又は炭素数 1—6 のアルキル基置換アクリル酸(b)、パーオキシケタール類(c)、ビロガロール(d)及び N—アミノロダニン又はベンズヒドラジドを主成分とすることを特徴とする嫌気性密封用組成物。

(2) 一般式(1)の単量体が次式で表わされる単量体である特許請求の範囲第 1 項記載の嫌気性密封用組成物。



3. 発明の詳細な説明

本発明は嫌気性密封用組成物、さらに詳しくは貯蔵安定性にすぐれた嫌気性密封用組成物に関する。

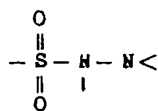
嫌気性密封用組成物は空気中で長時間にわたり貯蔵し得るが、空気が存在しない場合には重合性を有するものである。

従来嫌気性密封用組成物は過酸化物としてクメンハイドロパーオキサイドを含有するものであつたが、このほかにモノブチルハイドロパーオキサイド等のいわゆるハイドロパーオキサイド類が含有された組成物が用いられるようになり、今日なおこの組成物が多用されている。

しかし、この組成物は嫌気性密封用組成物としての接着性、セツトタイム、油面接着性及び貯蔵安定性等に要望される点が多く、これについて多くの改善法が提案されてきた。

これらのうち、有機過酸化物のタイプ又は化合物名を特定する方法として分類されるものに下記公報が公知にされている。すなわち、特公昭45-33665号公報、特公昭48-1720号公報がパーオキシエステル類を、特公昭49-13205号公報がトープテルパーオキシアセテートを、特開昭48-86937号公報、特開昭49-15791号公報、特開昭49-30487号公報及び特開昭50-127988号公報がジアルキルパーオキサイド類を用いることを開示している。

また、特開昭51-117789号公報は重合性のアクリレート及び又はメタクリレート、パーオキサイド及び下記の基を有する化合物からなる嫌気性硬化組成物を開示し、



特開昭52-57281号公報は特定の種類の単量体の組合わせたものに特定の重合開始剤を加えたもの、

ノアルキル基からなる群から選ばれた単量体である。)

この特開昭47-43043号公報の嫌気性密封用組成物(以下マナカ発明という)は各種金属材料に対する接着力がすぐれ、硬化速度が大きく、金属部品にあらかじめ脱脂処理を施さなくとも固着できる、いわゆる油面接着性などの諸特性に秀れている反面、貯蔵安定性(棚寿命)は必ずしも十分でなくその改良が要望されていた。

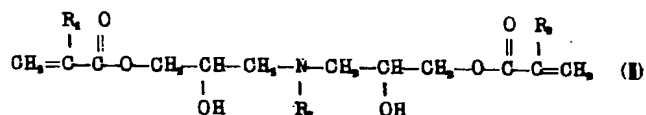
マナカ発明の組成物の棚寿命(貯蔵中製品の品質劣化が認められない期間)は20℃においては製造後2年~2年半であり、また調湿されていない室内では約1~1年半で特に夏期における高温多湿気の影響を受けることがいちじるしい。

本発明者らは嫌気性密封用組成物としての接着性、セット・タイム、油面接着性等の諸特性を損うことなく、貯蔵安定性(棚寿命)を改善した嫌気性密封用組成物を提供すべく研究した

及びこの混合組成物にジアルキルパーオキサイドを追加的に存在させた組成物を提案している。

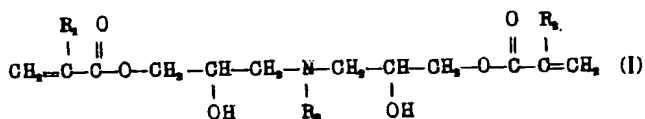
しかし、これらの嫌気性密封用組成物は嫌気性密封用組成物としての1特性が改善されると他の特性が低下する欠点を有している。

特開昭47-43043号公報で開示された嫌気性密封用組成物は下記の化学構造式(Ⅰ)を有する単量体を選び、この単量体1当量に対して1当量以上のビニル有機酸、トープテルベンゾエート等で示される重合開始剤、空气中120℃で10日間以上組成物のゲル化を防ぐピロガロール抑制剤及び1時間以下のセット・タイムとするN-アミノロダニンで代表される促進剤からなることを特徴とする組成物である。



(ただしR<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>は水素及び低級アルキル基からなる群から選ばれ、R<sub>3</sub>は低級アルキル、低級ヒドロキシアルキル、シアノ及び低級シア

結果、下記(Ⅰ)式で示される単量体、アクリル酸又はアルキル基置換アクリル酸及びパーオキシケタール類を組合せた組成物は本発明の目的が達成されることを見出し、本発明を完成させた。



(式中R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>は水素原子又は炭素数1~6のアルキル基、R<sub>3</sub>は炭素数1~6のアルキル基又は炭素数1~6のヒドロキシアルキル基を示す。)

すなわち、本発明の嫌気性密封用組成物は、(1)(Ⅰ)式で示される単量体、(2)(Ⅰ)式の単量体に対し少なくとも1当量のアクリル酸又は炭素数1~6のアルキル基置換アクリル酸、(3)パーオキシケタール類、(4)ピロガロール及び(5)N-アミノロダニン又はベンズヒドラジドを主成分とすることを要旨とする。

本発明のパーオキシケタール類は、ケトン類とハイドロパーオキサイド類とを酸触媒下で反

応させて得られるパーオキシケタール類でありその具体例をあげれば、1、1-ビス(ト-ブチルパーオキシ)-3、5、5-トリメチルシクロヘキサン；1、1-ビス(ト-ブチルパーオキシ)シクロヘキサン；n-ブチル-4、4-ビス(ト-ブチルパーオキシ)バレレート；2、2-ビス(ト-ブチルパーオキシ)ブタン；メチル-3、3-ビス(ト-ブチルパーオキシ)n-ブチレート；1、1-ビス(ト-ブチルパーオキシ)シクロドデカン；1、1-ビス(ト-ブチルパーオキシ)エタン；2、2-ビス(ト-ブチルパーオキシ)トルエン；2、2-ビス(ト-ブチルパーオキシ)プロパン；2、2-ビス(ト-ブチルパーオキシ)ヘブタン；2、2-ビス(ト-ブチルパーオキシ)5-メチルヘキサン；2、2-ビス(ト-ブチルパーオキシ)オクタン；1、1-ビス(ト-ブチルパーオキシ)シクロペンタン；ト-ブチル-3、3-ビス(ト-ブチルパーオキシ)n-ブチレート；iso-アミル-3、3-ビス(ト-ブ

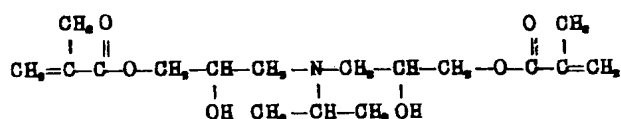
チルパーオキシ)n-ブチレート；n-オクチル-3、3-ビス(ト-ブチルパーオキシ)n-ブチレート；2-エチルヘキシル、3、3-ビス(ト-ブチルパーオキシ)n-ブチレート；n-デシル-3、3-ビス(ト-ブチルパーオキシ)n-ブチレート；ベンジル-3、3-ビス(ト-ブチルパーオキシ)n-ブチレート；シクロヘキシル-3、3-ビス(ト-ブチルパーオキシ)n-ブチレート；シクロヘキシル-4、4-ビス(ト-ブチルパーオキシ)バレレート；2、2-ビス(クミルパーオキシ)プロパン；2、2-ビス(クミルパーオキシ)ブタン；2、2-ビス(クミルパーオキシ)ペンタン；2、2-ビス(クミルパーオキシ)4-メチルペンタン；3、3-ビス(クミルパーオキシ)6-メチルヘブタン；2、2-ビス(クミルパーオキシ)オクタン；1、1-ビス(クミルパーオキシ)シクロペンタン；1、1-ビス(クミルパーオキシ)シクロヘキサン；1、1-ビス(クミルパーオキシ)3、3、5-トリ

メチルシクロヘキサン；イソプロピリデン-ビス(パーオキシ)2、5-ジメチル-2、5-ヘキサン；2、2-ビス(ト-ブチルパーオキシ)ベンゾイルプロパン；2、2-ビス(1、1、3、3-テトラメチル-ブチルパーオキシ)プロパン；2、2-ビス(1、1、3、3-テトラメチル-ブチルパーオキシ)4-メチルペンタン；1、1-ビス(1、1、3、3-テトラメチル-ブチルパーオキシ)シクロヘキサン；1、1-ビス(1、1、3、3-テトラメチル-ブチルパーオキシ)3、3、5-トリメチルシクロヘキサン；メチル-3、3-ビス(1、1、3、3-テトラメチル-ブチルパーオキシ)n-ブチレートなどがある。

単量体は前述した一般式(I)で示される化学構造を有するものである。この単量体は極性の大きなヒドロキシル基及び三級アミノ基を有するから、主として金属の結合のために使用される腐食性密封用組成物の成分としては好適である。また三級アミノ基は後述するように組成物中で

はメタクリル酸及びアクリル酸などのビニル有機酸で中和されてアミン塩を生成しているから極性は更に強まる。

次の構造を有する単量体が特に好ましい。



この単量体はイソプロピルアミン1当量とグリシジメタクリレートを反応させることにより容易に得られる。

単量体の分量は、組成物に望まれる特性によりかなり随意に変えられるが、組成物の約5ないし約80重量%、好ましくは約15ないし約45重量%である。

上述した単量体1当量に対し少なくとも1当量のビニル有機酸が必要である。ここでいうビニル有機酸とはアクリル酸又は低級アルキル置換アクリル酸を意味する。メタクリル酸が特に好ましい。単量体1当量に対してビニル有機酸が1当量以下の場合には十分な貯蔵安定性が得ら

れない。

また単量体1当量に対してビニル有機酸が約1当量の場合は中和反応により生成したアミン塩が主たる成分であるため一般に極めて高粘度ないしはゲル状であるから液状の組成物を得るためには稀釈効果のある他の種類の単量体を添加する必要がある。それらの単量体の例としてはメチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、イソブチルメタクリレートおよび2-エチルヘキシルメタクリレートがあげられる。単量体1当量に対してビニル有機酸が1当量以上である場合はそのうち1当量は単量体を中和してアミン塩を生成し残部は稀釈剤として作用して組成物を液状にする。ビニル有機酸の存在はまた金属に対する接着性を高めるから一層好都合である。ビニル有機酸がメタクリル酸である場合単量体と同重量程度で特に好ましい結果が得られる。

本発明の嫌気性密封用組成物に使用される硬化促進剤はN-アミノロダニン又はベンズヒド

0.2ないし約0.5重量%である。

本発明の嫌気性密封用組成物には上に説明した5種類の基本成分の他に必要に応じて、接着力と粘度を調節するための各種重合性単量体、増粘用樹脂、チクソトロピック剤及び着色剤等公知の添加剤を含有させることができる。

本発明の嫌気性密封用組成物は嫌気性密封用組成物としての特性、すなわち接着性、硬化速度及び油面接着性等において従来品と遜色なく、すなわち総合的に見地から秀れているとみなされるマナカ発明品のそれらと同等以上で、しかも棚寿命についてはマナカ発明品より大きく延長された。

これを数字で述べると、マナカ発明の組成物の棚寿命は室温下で製造後約1年ないし約1年半であり、これは後述する貯蔵安定性試験法で測定すると49℃の雰囲気下で約20ないし約30日に相当する期間である。これに対して本発明の組成物の棚寿命は前記貯蔵安定性試験によれば49℃の雰囲気下で約35ないし約50

ラジドであり特に前者が好適である。ここで硬化なる語は組成成分中の単量体及びビニル有機酸(上述のようにこれら以外の重合性単量体が含有される場合もある)が重合して組成物全体が固体状態に変化することを意味する。これらの硬化促進剤はセット・タイムが1時間以内となる量で存在すべきである。必要量は組成物中の他の成分の種類及びそれらが存在する比率により変化するが、一般的には組成物中の約0.05ないし約0.2重量%、好ましくは約0.10ないし約0.15重量%である。

本発明に使用される安定剤はピロガロールである。これは後述する貯蔵安定性試験で30日以上ゲル化させない量で存在すべきである。とはいえ必要以上に多量に存在すると、その量に対応してセット・タイムが長くなり組成物の実用的価値をそれだけ減ずることになるので、セット・タイムが1時間を越えない量にとどめるべきである。こうした見地から必要量は組成物中の約0.1ないし約1.0重量%、好ましくは約

日であり、これは室温下の約1.8年ないし約2.6年に相当する期間である。

次に本発明の実施例を示す。なお、脱出トルク強度、セットタイムおよび貯蔵安定性は次の方法により測定した。

(脱出トルク強度)

トリクロルエチレン脱脂したボルト及びナットの各ネジ部に嫌気硬化性密封用組成物を塗布して組合せ、23±2℃で24時間静置した後トルクレンチを使用してナットをもどす。 $\frac{1}{4}$ 、 $\frac{2}{4}$ 、 $\frac{3}{4}$  および $\frac{4}{4}$ 回転時のトルク値を読み取る。これらの平均値を脱出トルク強度とした。この試験には次の規格のボルト及びナットを使用する。

ボルト: 8/8-24 UNF 2A×1座つき

6角ボルト、SAEグレード2鋼

ナット: 8/8-24 UNF 2B 6角ナット、

SAEグレード2鋼

(セット・タイム)

上記の脱出トルク強度の測定手順において、

嫌気性密封用組成物を塗布したボルト及びナットを組合せたのち、指でナットを回転することができなくなるまでの時間を測定してこれをセット・タイムとした。

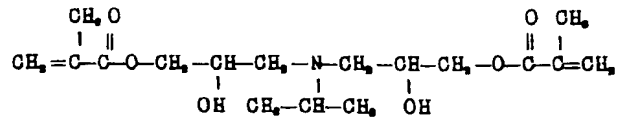
#### (貯蔵安定性)

内容積1000のポリエチレン製容器に嫌気性密封用組成物を500入れ、49±1℃の空気恒温槽中に静置する。当初の組成物と比較して、粘度が著しく上昇し始めるかまたはセット・タイムが1時間をこえるまでの期間を測定してそれらを貯蔵安定性の尺度とする。

#### 実施例1～6

攪拌器付ガラス製反応容器にコンデンサー、温度計及び滴下ロートを取り付け、グリシジルメタクリレート(日本油脂製プレマーG)216.5g(1.52当量)を入れた。イソプロピルアミン45.0g(0.76当量)を、反応容器内温度を25±2℃に保ちながら約1時間かけて滴下した。同温度で更に約200時間攪拌を続けた後イソプロピルアミン5.0g(0.08

当量)を追加して昇温し82±1℃に1時間保つたあと室温まで冷却した。このようにして得たものは、粘度4014センチポイズ(28℃)、全アミン価168.8、三級アミン価157.6のほとんど無色の液体であり、次の構造式の物質98.4%を含有すると推定される(以下この液体を単に単量体という)。



単量体100重量部(以下単に部という)にメタクリル酸100部、ピロガロール1.0部及びN-アミノロダニン0.26部を加えて嫌気性密封用組成物のためのマスターバッチを調製した。マスターバッチ各100部に表-1に示すパーオキシケタール類をそれぞれ1.5部加えて嫌気性密封用組成物1～6を得た。これらの嫌気性密封用組成物の性能を試験したところ表-2に示した通りの結果が得られた。

表-1 パーオキシケタール類の種類

| 化合物名                                   | 日本油脂商品名      |
|--|--------------|
| 1、1-ビス(7-ブチルパーオキシ)-3,5、5-トリメチルシクロヘキササン | パーヘキサ 3M-100 |
| 1、1-ビス(7-ブチルパーオキシ)シクロヘキササン             | パーヘキサ C      |
| n-ブチル4、4-ビス(7-ブチルパーオキシ)パレレート           | パーヘキサ V      |
| 2、2-ビス(7-ブチルパーオキシ)ブタン                  | パーヘキサ 22     |
| メチル-3、8-ビス(7-ブチルパーオキシ)n-ブチレート          | 実験室試作品       |
| 1、1-ビス(7-ブチルパーオキシ)シクロドデカン              | 同上           |

表-2 嫌気性密封用組成物の性能 (I)

| 実施例 | 嫌気性密封用組成物 | 有機過酸化物の種類                     | セット・タイム(分) | 脱出トルク(kg・cm) | 貯蔵安定性(日) |
|-----|-----------|-------------------------------|------------|--------------|----------|
| 1   | 1         | パーヘキサ 3M-100                  | 20         | 164          | 40日      |
| 2   | 2         | パーヘキサ C                       | 38         | 140          | 35日      |
| 3   | 3         | パーヘキサ V                       | 51         | 85           | 49日      |
| 4   | 4         | パーヘキサ 22                      | 15         | 225          | 43日      |
| 5   | 5         | メチル-3、8-ビス(7-ブチルパーオキシ)n-ブチレート | 13         | 168          | 41日      |
| 6   | 6         | 1、1-ビス(7-ブチルパーオキシ)シクロドデカン     | 15         | 160          | 46日      |

※脱出トルク強度はまだ発揮されるがセット・

タイムが1時間をこえる。

#### 比較例 1 ～ 15

実施例 1 ～ 7 で調製した嫌気性密封用組成物のためのマスターバッチ 100 部に、表 - 8 に示す有機過酸化物のそれぞれを 1.5 部加えて嫌気性密封用組成物 7 ～ 21 を得た。

得られた嫌気性密封用組成物のそれぞれの性能を試験したところ表 - 4 に示したとおりの結果が得られた。

表 - 8 比較例 1 ～ 15 に用いた有機過酸化物

| 有機過酸化物の分類      | 化 合 物 名                         | 日本油脂株式会社 商品名 |
|----------------|---------------------------------|--------------|
| パーオキシエステル類     | トープチルパーオキシベンゾエート※               | パーブチル Z      |
|                | トープチルパーオキシアセテート※                | パーブチル A      |
|                | ジ-トープチルジパーオキシフタレート※             | パーブチル E      |
|                | クメンハイドロパーオキシサイト                 | パークミル B      |
|                | トープチルハイドロパーオキシサイト               | パーブチル H      |
| ハイドロパーオキシサイト類  | ジ-イソプロピルペルベンゼンハイドロパーオキシサイト      | パークミル P      |
|                | ジ-トープチルパーオキシサイト                 | パーブチル D      |
|                | ジクミルパーオキシサイト                    | パークミル D      |
| ジアルキルパーオキシサイト類 | 2,5-ジメチル-2,5-ジ(トープチルパーオキシシ)ヘキサン | パーヘキサ 2,5 B  |
|                | ペンゾイルパーオキシサイト                   | ナイパー B       |
|                | ノートリルパーオキシサイト                   | ナイパー MT-80   |
|                | デカノイルパーオキシサイト                   | パーロイル D      |
|                | メチルエチルケトンパーオキシサイト               | パーメック N      |
| ケトンパーオキシサイト類   | ジクロヘキサノンパーオキシサイト                | パーヘキサ H      |
|                | 3,5,5-トリメチルシクロヘキサノンパーオキシサイト     | パーヘキサ M T    |

※特開昭 57-48048 号公報が開示する嫌気性密封用組成物に用いられる有機過酸化物

表-4 真空性密封用組成物の性能 (2)

| 比較例 | 真空性密封<br>用組成物 | 有機過酸化物の種類   | セットタイム<br>(分) | 脱出トルク強度<br>(kg・cm) | 貯蔵安定性 |
|-----|---------------|-------------|---------------|--------------------|-------|
| 1   | 7             | パーブチル Z     | 15            | 161                | 25日※※ |
| 2   | 8             | パーブチル A     | 15            | 177                | 23日※※ |
| 3   | 9             | パーブチル F     | 12            | 258                | 20日※※ |
| 4   | 10            | パークミル H     | 4             | 281                | 4日※※  |
| 5   | 11            | パーブチル H     | 4             | 270                | 4日※※  |
| 6   | 12            | パークミル P     | 7             | 215                | 12日※※ |
| 7   | 13            | パーブチル D     | 24時間以上        | —                  | —     |
| 8   | 14            | パークミル D     |               | —                  | —     |
| 9   | 15            | パーヘキサ 2.5 B |               | —                  | —     |
| 10  | 16            | ナイパー B      | 14            | 235                | 4日※※  |
| 11  | 17            | ナイパー MT-80  | 11            | 296                | 1日以内※ |
| 12  | 18            | パーロイル D     | 15            | 348                | 5日※※  |
| 13  | 19            | パーメック N     | 4             | 360                | 4日※   |
| 14  | 20            | パーヘキサ H     | 5             | 331                | 6日※※  |
| 15  | 21            | パーヘキサ MT    | 5             | 282                | 6日※※  |

注：※ゲル化

※※脱出トルク強度はまだ発揮されるがセット・タイムが1時間をこえた。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**